



STATE INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE
OF THE P.R.C

SITE SEARCH



Home About sipo News Law&policy Special topic

TITLE

Preparation method of spherical composite nano silver/silicon dioxide functional material

Application Number	01144562	Application Date	2001.12.21
Publication Number	1427041	Publication Date	2003.07.02

Priority Information

International Classification

C09C3/06;C09C1/26

Applicant(s) Name

Inst. of Physical and Chemical Technology, Chinese Academy of Sciences

Address

Inventor(s) Name

Tang Fangqiong;Ding Xianmin;Ren Xiangling

Patent Agency Code

31002

Patent Agent

li bai

Abstract

A nanometre-class spherical composite Ag/SiO₂ function material is a single-dispersed microporous uniform one prepared by metal salt reduction method. It is prepared by coating a layer of nanometre Ag particles on the surface of spherical SiO₂ particle (25-2000 nm). Its advantages are high purity and dispersity and easily controllable size by the reaction condition.

Machine Translation

Close

SITE MAP | CONTACT US | PRODUCTS&SERVICES | RELATED LINKS

Copyright © 2009 SIPO. All Rights Reserved

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09C 3/06

C09C 1/26



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01144562.9

[43] 公开日 2003 年 7 月 2 日

[11] 公开号 CN 1427041A

[22] 申请日 2001.12.21 [21] 申请号 01144562.9

[71] 申请人 中国科学院理化技术研究所

地址 100101 北京市朝阳区德胜门外北沙滩

[72] 发明人 唐芳琼 丁贤民 任湘菱

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 李 柏

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 球形复合纳米银/二氧化硅功能材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于金属光电功能纳米材料的制备和应用技术领域,特别是涉及单分散、微孔、均匀、球形复合纳米银/二氧化硅功能材料的制备方法。用金属盐还原法制备单分散、微孔、均匀、球形复合纳米银/二氧化硅功能颗粒,这种颗粒是在作为内核的(粒径 25~2000nm)单分散、微孔、均匀、球形 SiO₂ 颗粒上包覆上一层所需厚度(3~120nm)的 Ag,使原 SiO₂ 颗粒具有纳米银颗粒的性质。本发明得到的颗粒纯度高,分散性好,且产物的尺寸可通过反应条件加以控制。

ISSN 1008-4274

1.一种球形复合纳米银/二氧化硅功能材料的制备方法，其特征是：
该方法的步骤如下：

(1).将二氧化硅颗粒分散到水中，得到含二氧化硅的悬浮液，其中二氧化硅颗粒的粒径为 25~2000 nm，二氧化硅与水的重量体积比为 3~200 克/升；

(2).分配制硝酸银水溶液，加入氨水使其成为络合溶液，络合溶液中硝酸银的浓度为 0.01~10 摩尔/升，氨的浓度为 0.02~20 摩尔/升，将该络合溶液加入到步骤(1)的悬浮液中，悬浮液与络合溶液的体积比为 1:0.1~1: 5，在 25℃~55℃下吸附银氨络离子，离心水洗，得到吸附有银氨络离子的二氧化硅；

(3).将步骤(2)得到的吸附有银氨络离子的二氧化硅分散在极性有机溶剂中，其在有机溶剂中的浓度为 0.05~3 摩尔/升；再在此分散液中加入氨水，然后加入硅酸酯，使混合后的氨的浓度为 0.01~10 摩尔/升，硅酸酯的浓度为 0.005~0.5 摩尔/升，在 25~45℃下反应，得到乳白色或白色悬浮液，其中，硅酸酯的通式是 $[\text{Si}(\text{OR})_4]$ ，R 是 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ， $n=1\sim5$ ；

(4).将步骤(3)得到的乳白色或白色悬浮液离心水洗后，分散在水中，其固体重量与水的体积比为 3~100 克/升；加入还原剂，使混合后的还原剂的浓度为 0.01~10 摩尔/升，在 25~45℃下反应，得到悬浮液，再离心分离，得到复合单分散均匀纳米银球型颗粒，粒径在 35~2200nm，沉淀，所得沉淀干燥后，得到球形复合纳米银/二氧化硅功能材料。

2.如权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的步骤(1)中二氧化硅颗粒的粒径为 50~850 nm；二氧化硅与水的重量体积比为 3~100 克/升。

3.如权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的步骤(2)络合溶液中硝酸银的浓度为 0.01~1 摩尔/升，氨的浓度为 0.02~2 摩尔/升。

4.如权利要求 1 所述的方法，其特征是：所述的步骤(3)二氧化硅与有机溶剂的重量体积比为 0.05~1 摩尔/升；所述的分散液中加入氨水和硅酸酯，其中氨的浓度为 0.015~1 摩尔/升，硅酸酯的浓度为 0.005~0.3 摩尔/

升。

5.如权利要求1所述的方法,其特征是:所述的步骤(4)得到的乳白色或白色悬浮液再离心水洗一次,分散在水中,其固体重量与水溶液的体积比为3~50克/升;还原剂的浓度为0.01~1摩尔/升。

6.如权利要求1所述的方法,其特征是:所述的硅酸酯为正硅酸四乙酯 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 。

7.如权利要求1所述的方法,其特征是:所述的有机溶剂为无水乙醇、甲醇、丙酮或乙腈。

8.如权利要求1所述的方法,其特征是:所述的还原剂包括有机酸;有机胺;多羟基化合物;水合肼、硼氢化钠、对苯二酚、四甲基菲尼酮或它们的混合物。

9.如权利要求8所述的方法,其特征是:所述的有机酸是柠檬酸;有机胺是甲酰胺、对苯二胺、4-氨基-N-乙基-N-(β-甲基磺酰胺乙基)间甲苯胺单水硫酸盐或三乙醇胺;多羟基化合物是异丙醇或乙二醇。

10.一种球形复合纳米银/二氧化硅功能材料的制备方法,其特征是:该方法的步骤如下:

(1).将二氧化硅颗粒分散到水中,得到含二氧化硅的悬浮液,其中二氧化硅颗粒的粒径为25~2000 nm,二氧化硅与水的重量体积比为0.1~100克/升;

(2).分别配制硝酸银的银氨络合水溶液和还原剂水溶液,其中,银氨络合水溶液中的硝酸银的浓度为0.001~10摩尔/升;氨的浓度为0.002~20摩尔/升;还原剂的浓度为0.001~10摩尔/升;然后双注加入到步骤(1)得到的含二氧化硅的悬浮液中,在25~45℃下反应,得到悬浮液;

(3).离心分离步骤(2)得到的悬浮液,得到复合单分散均匀纳米银球型颗粒,粒径在35~2200nm,沉淀,所得沉淀干燥后,得到球形复合纳米银/二氧化硅功能材料。

11.如权利要求10所述的方法,其特征是:所述的步骤(1)二氧化硅颗粒的粒径为50~850 nm,二氧化硅与水的重量体积比为3~50克/升。

12.如权利要求10所述的方法,其特征是:所述的步骤(2)银氨络合水溶液中的硝酸银的浓度为0.01~1摩尔/升;氨的浓度为0.02~2摩尔/升;还原剂的浓度为0.05~3摩尔/升。

13.如权利要求10所述的方法,其特征是:所述的还原剂包括有机酸;

有机胺；多羟基化合物；水合肼、硼氢化钠、对苯二酚、四甲基菲尼酮或它们的混合物。

14.如权利要求 10 所述的方法，其特征是：所述的有机酸是柠檬酸；有机胺是甲酰胺、对苯二胺、4-氨基-N-乙基-N-(β -甲基磺酰胺乙基)间甲苯胺单水硫酸盐或三乙醇胺；多羟基化合物是异丙醇或乙二醇。

球形复合纳米银/二氧化硅功能材料的制备方法

发明领域

本发明属于金属光电功能纳米材料的制备和应用技术领域，特别是涉及单分散、微孔、均匀、球形复合纳米银/二氧化硅功能材料的制备方法。

背景技术

银在金属中具有良好的导电、导热和反射性能，以及良好的化学稳定性和延展性，银因而在电子工业中具有广泛用途。而纳米银粒子由于表面活性和表面能很高，而具有抗静电，抗磁，杀菌、催化等特殊性质，可广泛应用于催化剂材料、抗静电材料、抗菌材料、低温导热材料和光子晶体材料等领域，例如：

(1) 纳米银具有很强的催化性能：银超微粒子分散液可用于乙烯的催化氧化，比普通银粉催化剂有更高的催化活性和选择性。

(2) 利用银超微粒子分散液的导电性和分散均匀性，可作抗静电涂料。

(3) 在化纤织物中添加纳米银，可改变其导电性能，并使化纤织物有很强的杀菌能力。

(4) 均匀的纳米银颗粒可用于制备三维光子晶体。

另外，纳米银可做为稀释制冷机的热交换器、电子和视觉传感器、导电浆料、电池电极材料等。纳米银的特殊功能及用途并不止这些，仍在不断地研究开发之中。

纳米级银粉的制备有很大的困难。采用传统的银化合物分解法和液相还原法，可大量生产银粉，其粒度一般均大于 $1\mu\text{m}$ ，且形状不规则；物理气相蒸发凝聚法和化学气相沉积法可制备粒度仅 $10\sim 20$ 纳米的银粉，然而生产率很低，成本昂贵。近年来，学者们多采用高分子保护的化学还原法制备粒度为几十至几百的纳米银粒子，但大多尺寸分布宽，颗粒

形状不规则,易于团聚,从而影响了银粒子特殊性能的发挥。这方面的报导参见1996年第四期《化学学报》杂志379—384页的文章“化学还原法制备纳米级Ag粉高分子保护机理研究”。

发明内容

本发明的目的在于提供一种制备纯度高、单分散、粒径分布窄、颗粒均匀、粒径可控范围大的球形复合纳米银/二氧化硅功能材料的制备方法。采用本方法可提高生产率,降低生产成本,制备出的球形颗粒粒径在35~2200 nm。

本发明的目的是通过下述技术方案实现的:

用金属盐还原法制备单分散、微孔、均匀、球形复合纳米银/二氧化硅功能颗粒,这种颗粒是在作为内核的(粒径25~2000nm)单分散、微孔、均匀、球形SiO₂颗粒上包覆上一层所需厚度(3~120nm)的Ag,使原SiO₂颗粒具有纳米银颗粒的性质。

具体方法的步骤如下:

方法一:

(1).将二氧化硅颗粒用超声或搅拌分散到水中,得到含二氧化硅的悬浮液,其中二氧化硅颗粒的粒径为25~2000 nm,优选为50~850 nm,二氧化硅与水的重量体积比为3~200 克/升,优选为3~100 克/升;

(2).配制硝酸银水溶液,加入氨水使其成为络合溶液,络合溶液中硝酸银的浓度为0.01~10 摩尔/升,优选为0.01~1 摩尔/升,氨的浓度为0.02~20 摩尔/升,优选为0.02~2 摩尔/升,将该络合溶液加入到步骤(1)的悬浮液中,悬浮液与络合溶液的体积比为1:0.1~1:5 在25℃~55℃下吸附银氨络离子1~24小时,离心水洗三次,得到吸附有银氨络离子的二氧化硅;

(3).将步骤(2)得到的吸附有银氨络离子的二氧化硅分散在极性有机溶剂中,其在有机溶剂中的浓度为0.05~3 摩尔/升,优选为0.05~1 摩尔/升;再在此分散液中加入氨水,然后加入硅酸酯[Si(OR)₄],使混合后的氨的浓度为0.01~10 摩尔/升,优选为0.015~1 摩尔/升,硅酸酯的浓度为0.005~0.5 摩尔/升,优选为0.005~0.3 摩尔/升,在25~45℃下反应3~48小时,得到乳白色或白色悬浮液;

(4).将步骤(3)得到的乳白色或白色悬浮液再离心水洗一次,分散在水

中,其固体重量与水的体积比为 3~100 克/升,优选为 3~50 克/升;加入还原剂,使混合后的还原剂的浓度为 0.01~10 摩尔/升,优选为 0.01~1 摩尔/升,在 25~45℃下反应 3~48 小时,得到黄色悬浮液,再离心分离,得到复合单分散均匀纳米银球型颗粒,粒径在 35~2200nm,为黄色沉淀,所得沉淀干燥后,得到球形复合纳米银/二氧化硅功能材料。

方法二:

(1).将二氧化硅颗粒用超声或搅拌分散到水中,得到含二氧化硅的悬浮液,其中二氧化硅颗粒的粒径为 25~2000 nm,优选为 50~850 nm,二氧化硅与水的重量体积比为 0.1~100 克/升,优选为 3~50 克/升;

(2).分别配制硝酸银的银氨络合水溶液和还原剂水溶液,其中,银氨络合水溶液中的硝酸银的浓度为 0.001~10 摩尔/升,优选为 0.01~1 摩尔/升;氨的浓度为 0.002~20 摩尔/升,优选为 0.02~2 摩尔/升,还原剂的浓度为 0.001~10 摩尔/升,优选为 0.05~3 摩尔/升;然后双注加入到步骤(1)得到的含二氧化硅的悬浮液中,在 25~45℃下反应 1~3 小时,得到黑色悬浮液;

(3).离心分离步骤(2)得到的黑色悬浮液,得到复合单分散均匀纳米银球型颗粒,粒径在 35~2200nm,为黑色沉淀,所得沉淀干燥后,得到球形复合纳米银/二氧化硅功能材料。

所述的硅酸酯 $[\text{Si}(\text{OR})_4]$ 中 R 是 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $n=1\sim5$,优选为正硅酸四乙酯 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$;

所述的有机溶剂为无水乙醇、甲醇、丙酮或乙腈等;

所述的还原剂包括有机酸,如柠檬酸;有机胺,如甲酰胺、对苯二胺、4-氨基-N-乙基-N-(β-甲基磺酰胺乙基)间甲苯胺单水硫酸盐或三乙醇胺等;多羟基化合物,如异丙醇或乙二醇等;及其它如水合肼、硼氢化钠、对苯二酚、四甲基菲尼酮或它们的混合物。

所述的二氧化硅颗粒可市售得到或采用 Stober 的水解法制备得到,该方法参见《胶体界面科学杂志》1968 年第 26 卷第 62~69 页的文章(Werner Stober, Arthur Finkand Ernst Bohn Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, Journal of Colloid and Interface Science 26, 62-69 (1968)), Stober 等人提出的在醇氨介质中水解硅酸酯制备单分散 SiO_2 的方法,已成为人们研究单分散体系形成机制时普遍采用的方法,其特点是,易于在一定范围内选择合成所需颗粒

的粒径。

本发明的用途：本发明产品用途广泛，是高功能导电、导热及催化材料，广泛应用于催化剂材料、电池电极材料、抗菌材料、光子晶体材料、电子和视觉传感器、低温导热材料和导电浆料等领域。

采用本发明的方法得到的 SiO_2 颗粒是单分散、微孔、均匀的球形，如附图 1、附图 2 和附图 3 所示。

本发明的方法不仅能耗低，产品纯度高，均匀，分散性好，且颗粒的尺寸大小不仅可借助预先制备内核单分散、微孔、均匀的球形 SiO_2 颗粒的反应条件加以控制，还可通过银涂层厚度来控制。

本发明制备复合 Ag 的方法简单易行，易于推广应用。通过用硅酸酯的浓度和水、氨的配比来控制二氧化硅颗粒粒径的大小。通过用硝酸银的用量和还原剂与硝酸银的配比来控制银的涂层厚度，较容易制得纳米级单分散、均匀球形的银。用较为价廉的硅酸酯来制备单分散、微孔、均匀的球形二氧化硅颗粒，再用此二氧化硅颗粒作内核，利用二氧化硅表面小于 2nm 的微孔与银离子的吸附性制备单分散的银的方法是很经济和优越的。所用溶剂价廉、易得，安全，可回收使用。

该方法与过去制备方法显著不同的是，在本发明中，银纳米颗粒的制备是在作为内核的单分散、微孔、均匀的球形 SiO_2 颗粒上均匀涂覆上一层 Ag，使颗粒具有银颗粒的性质。

附图说明

图 1. 本发明的实施例 1 的复合银小球电镜照片；

图 2. 本发明的实施例 2 复合银小球电镜照片；

图 3. 本发明的实施例 4 复合银小球电镜照片。

具体实施方案

实施例 1

(1). 将自制的 50 克二氧化硅颗粒（粒径 131 纳米）在搅拌下分散到 1 升水中，得到含二氧化硅的悬浮液；

(2). 配制硝酸银水溶液，加入氨水使其成为络合溶液，络合溶液中硝酸银的浓度为 0.05mol/L，氨的浓度为 0.1mol/L，将该络合溶液加入到步骤(1)的悬浮液中，悬浮液与络合溶液的体积比为 1: 1，室温吸附 16 小

时银氨络离子，离心水洗，得到吸附有银氨络离子的二氧化硅；

(3).将步骤(2)得到的吸附有银氨络离子的二氧化硅分散在无水乙醇中，其在无水乙醇中的浓度为 0.4mol/L ；再在此分散液中加入氨水，然后加入正硅酸四乙酯，使混合后的氨的浓度为 0.1mol/L ，正硅酸四乙酯的浓度为 0.1mol/L ，在 35°C 下反应 24 小时，得到乳白色悬浮液；

(4).将步骤(3)得到的乳白色悬浮液离心水洗后，分散在水溶液中，其固体重量与水的体积比为 50 克/升；加入柠檬酸钠溶液，使混合后的柠檬酸钠溶液的浓度为 0.1mol/L ，在 35°C 下反应 12 小时，得到黄色悬浮液，再离心分离，得到黄色沉淀，所得沉淀真空干燥后，得到复合单分散均匀纳米银球型颗粒，粒径在 141 纳米，即在二氧化硅颗粒上包覆厚度约 5 纳米的银。见附图 1。

实施例 2

(1). 将自制的 35 克二氧化硅颗粒（粒径 131 纳米）在搅拌下分散到 1 升水中，得到含二氧化硅的悬浮液；

(2).配制硝酸银水溶液，加入氨水使其成为络合溶液，络合溶液中硝酸银的浓度为 0.2mol/L ，氨的浓度为 0.4mol/L ，将该络合溶液加入到步骤(1)的悬浮液中，悬浮液与络合溶液的体积比为 1: 5， 35°C 吸附 10 小时银氨络离子，离心水洗三次，得到吸附有银氨络离子的二氧化硅；

(3).将步骤(2)得到的吸附有银氨络离子的二氧化硅分散在无水乙醇中，其在无水乙醇中的浓度为 0.3mol/L ；再在此分散液中加入氨水，然后加入正硅酸四乙酯 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ ，使混合后的氨的浓度为 0.08mol/L ，正硅酸四乙酯的浓度为 0.03mol/L ，在 45°C 下反应 12 小时，得到乳白色悬浮液；

(4).将步骤(3)得到的乳白色悬浮液再离心水洗一次后，分散在水溶液中，其固体重量与水的体积比为 35 克/升；加入水合肼溶液，使混合后的水合肼溶液的浓度为 0.3mol/L ，在 25°C 下反应 24 小时，得到黄色悬浮液，再离心分离，得到黄色沉淀，所得沉淀真空干燥后，得到复合单分散均匀纳米银球型颗粒，粒径在 147 纳米，即在二氧化硅颗粒上包覆厚度约 8 纳米的银。见附图 2。

实施例 3

(1).将自制的 70 克二氧化硅颗粒（粒径 51 纳米）在超声下分散到 1 升水中，得到含二氧化硅的悬浮液；

(2).配制硝酸银水溶液，加入氨水使其成为络合溶液，络合溶液中硝酸银的浓度为 3mol/L，氨的浓度为 6mol/L，将该络合溶液加入到步骤(1)的悬浮液中，悬浮液与络合溶液的体积比为 1: 0.1，50℃吸附 2 小时银氨络离子，离心水洗三次，得到吸附有银氨络离子的二氧化硅；

(3).将步骤(2)得到的吸附有银氨络离子的二氧化硅分散在无水乙醇中，其在无水乙醇中的浓度为 0.7mol/L；再在此分散液中加入氨水，然后加入正硅酸四乙酯[Si(OC₂H₅)₄]，使混合后的氨的浓度为 0.5 mol/L，正硅酸四乙酯的浓度为 0.6 mol/L，在 25℃下反应 30 小时，得到乳白色悬浮液；

(4).将步骤(3)得到的乳白色悬浮液再离心水洗一次后，分散在水溶液中，其固体重量与水的体积比为 40 克/升；加入二乙醇胺溶液，使混合后的二乙醇胺溶液的浓度为 1.2 mol/L，在 40℃下反应 10 小时，得到黄色悬浮液，再离心分离，得到黄色沉淀，所得沉淀真空干燥后，得到复合单分散均匀纳米银球型颗粒，粒径在 57 纳米，即在二氧化硅颗粒上包覆厚度约 3 纳米的银。见附图 2。

实施例 4

(1).将自制的 3 克二氧化硅颗粒（粒径 240 纳米）在搅拌下分散到 1 升水中，得到含二氧化硅的悬浮液；

(2).分别配制硝酸银的银氨络合水溶液和三乙醇胺水溶液，其中，银氨络合水溶液中的硝酸银的浓度为 0.05 摩尔/升；氨的浓度为 0.1 摩尔/升；三乙醇胺的浓度为 0.2 摩尔/升；然后双注加入到步骤(1)得到的含二氧化硅的悬浮液中，在 25℃下反应 2 小时，得到黑色悬浮液；

(3).离心分离步骤(2)得到的黑色悬浮液，得到黑色沉淀，所得沉淀真空干燥，得到复合单分散均匀纳米银球型颗粒，粒径在 264 纳米，即在二氧化硅颗粒上包覆厚度约 12 纳米的银。见附图 3。

实施例 5

(1).将市售的 20 克二氧化硅颗粒（粒径 1280 纳米）在搅拌下分散到 1 升水中，得到含二氧化硅的悬浮液；

(2).分别配制硝酸银的银氨络合水溶液和对苯二胺与四甲基菲尼酮混合水溶液，其中，银氨络合水溶液中的硝酸银的浓度为 2.6 摩尔/升；氨的浓度为 5.2 摩尔/升；对苯二胺与四甲基菲尼酮混合液浓度为 7.0 摩尔/升；然后双注加入到步骤(1)得到的含二氧化硅的悬浮液中，在 25℃ 下反应 3 小时，得到黑色悬浮液；

(3).离心分离步骤(2)得到的黑色悬浮液，按步骤（1）～（2）重复一次，再离心分离，得到黑色沉淀，所得沉淀真空干燥，得到复合单分散均匀纳米银球型颗粒，粒径在 1520 纳米，即在二氧化硅颗粒上包覆厚度约 120 纳米的银。

实施例 6

(1).将市售的 10 克二氧化硅颗粒（粒径 2000 纳米）在超声下分散到 1 升水中，得到含二氧化硅的悬浮液；

(2).分别配制硝酸银的银氨络合水溶液和 4-氨基-N-乙基-N-(β -甲基磺酰胺乙基)间甲苯胺单水硫酸盐与对苯二酚混合水溶液，其中，银氨络合水溶液中的硝酸银的浓度为 0.5 摩尔/升；氨的浓度为 1 摩尔/升；4-氨基-N-乙基-N-(β -甲基磺酰胺乙基)间甲苯胺单水硫酸盐与对苯二酚混合液浓度为 2.5 摩尔/升；然后双注加入到步骤(1)得到的含二氧化硅的悬浮液中，在 45℃ 下反应 1 小时，得到黑色悬浮液；

(3).离心分离步骤(2)得到的黑色悬浮液，得到黑色沉淀，所得沉淀真空干燥，得到复合单分散均匀纳米银球型颗粒，粒径在 2050 纳米，即在二氧化硅颗粒上包覆厚度约 25 纳米的银。

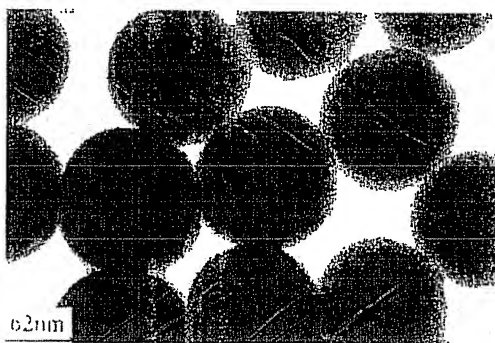


图 1

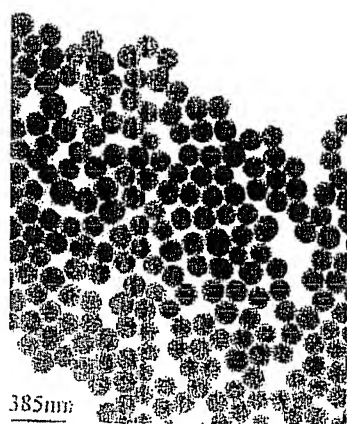


图 2

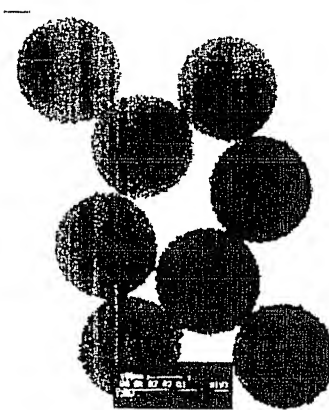


图 3